

# 天然ガスハイドレート (NGH) 高速製造技術

## Highly Efficient Natural Gas Hydrate Production Technology

井田 博之 IDA Hiroyuki JFE エンジニアリング エンジニアリング研究所 エネルギー研究部 課長  
幸田 和郎 KOHDA Kazuo JFE エンジニアリング エンジニアリング研究所 エネルギー研究部 主幹・工博

### 要旨

JFE エンジニアリングは、天然ガスを輸送・貯蔵する新たな技術として天然ガスハイドレート(NGH)に着目し、NGH を高速、大量に製造可能な革新的な製造方法「微細気泡流法」を開発した。プロパンおよびメタンを用いた実験から、本製造方法によるハイドレート生成速度が非常に高速であること、圧力容器が不要となり、工業規模へのスケールアップに適した製造方法であることを確認した。ここでは、微細気泡流法による基礎実験およびベンチスケール規模での実証試験の結果を報告する。

### Abstract:

JFE Engineering has developed a highly efficient gas hydrate formation process using micro-bubbles with a tubular reactor. Higher formation rate over conventional systems has been obtained by this process. Through experiments of the new method by using propane and methane, it is confirmed that hydrate formation rate is exceedingly high, the use of high-pressure vessels are unnecessary and the method is suitable for production on an industrial scale. This paper describes the results of basic and bench-scale experiments.

## 1. はじめに

天然ガスハイドレート (NGH : natural gas hydrate) とは、水分子が構成する籠型構造の中に天然ガス (主成分はメタンガス) が取り込まれた氷状の固体物質である。近年、海底下の地層中に存在するメタンハイドレートは次世代の非在来型エネルギー資源として注目を集めている。

大量のガスを包蔵する NGH の特性を利用し、天然ガスを輸送・貯蔵する手段として用いることで、現在の代表的な天然ガス長距離輸送・貯蔵手段である液化天然ガス (LNG) を補完する技術としても注目を集めている。Table 1 に NGH と LNG の特性の比較を示す。この表から、NGH はガス貯蔵の体積的効率は LNG に比べて約 1/4 であるが、大気圧下で貯蔵可能な温度が、LNG よりもはるかに常温に近いことが分かる。この貯蔵可能温度が LNG に比較して格段に高い点が、NGH による天然ガス輸送システム

の大きな利点であり、中小規模ガス田からの天然ガス輸送システムを対象とした場合には、LNG よりも低コストで開発可能であると試算されている<sup>1)</sup>。なお、大気圧下での NGH の本来の平衡温度は約  $-80^{\circ}\text{C}$  であり、Table 1 の「 $-10 \sim -20^{\circ}\text{C}$ 」と異なるが、これは自己保存効果と呼ばれる氷殻のシールド機構により、より高温側で安定な状態を維持可能であるためとされている<sup>2)</sup>。

NGH を媒体とした天然ガス輸送システムの概略フローを Fig. 1 に示す。本システムは、(1)ガス田での NGH 製造、(2)NGH 輸送船による消費地までの輸送、(3)消費地での NGH の再ガス化の 3 要素に大別される。Table 2 に Gudmundsson らの NGH による天然ガス輸送システムのコスト試算例<sup>1)</sup>を示す。この試算は、天然ガス輸送量 400 MMscf/d (百万標準立方フィート/日、400 MMscf/d は LNG 約 300 万トン/年に相当)、輸送距離 3 500 海里 (約 6 500 km) とした結果である。この試算によれば、LNG でのシステム全体の設備費を 100 とした場合、NGH では 24%減の 76 となっている。東南アジア、オセアニア地域を始めとして世界中には、LNG 化するには小規模であるために未開発のままである中小規模ガス田が多く、可採埋蔵量 3 兆立方フィート (約  $8.5 \times 10^{10} \text{ m}^3$ ) 以下のガス田が全体の約 80% 以上を占めると言われている。これら未開発の中小規模ガス田を経済的に開発可能とするために、NGH による天然ガス輸送システム構築に向けた研究開発が、国内で精

Table 1 Comparison of properties between NGH and LNG

	NGH	LNG
Gas content per 1 m <sup>3</sup> of bulk volume (m <sup>3</sup> (normal)/m <sup>3</sup> )	170	600
Stable temperature at atmospheric pressure (°C)	-10~-20	-162

NGH: Natural gas hydrate, LNG: Liquefied natural gas

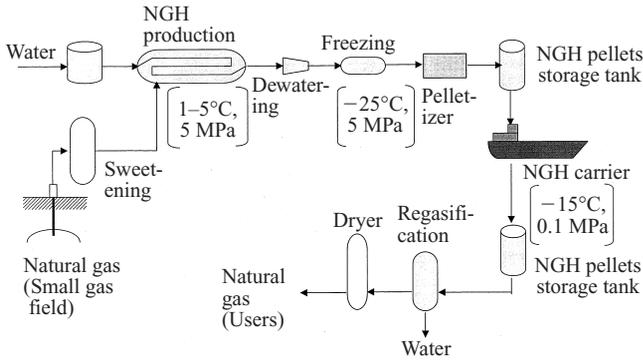


Fig. 1 Natural gas transporting chain using natural gas hydrate (NGH)

Table 2 Comparison of capital cost between NGH and LNG chains for 400 MMscf/d transport of natural gas over 3 500 nautical miles<sup>1)</sup> (× 10<sup>6</sup>\$)

Chain	LNG	NGH	Difference
Production	1 220 (51%)	792 (44%)	428 (35%)
Transportation	750 (32%)	704 (39%)	46 (6%)
Regasification	400 (17%)	317 (17%)	83 (21%)
Total	2 370 (100%)	1 813 (100%)	557 (24%)

力的に進められている。

この NGH による天然ガス輸送システムが工業規模で実現可能となるためには、連続運転と容易なスケールアップを可能にする高効率ハイドレート製造方法の開発が急務である。また、Table 2 の試算からも分かるように、NGH 製造が全体システムの設備費の 44% を占めており、NGH システムの実現のためには、低コストな NGH 製造方法の開発が必要不可欠であると言える。ここでは、それらの課題に対して取り組んだ結果、新たに開発された NGH の高速製造技術について述べる。

## 2. ハイドレートの製造方法

ガスハイドレートを製造する一般的な方法として、冷却された高圧反応容器内で、(1) 気液界面を羽根などにより攪拌する方法 (攪拌法)、(2) 微細な水滴を噴霧する方法 (水噴霧法)、(3) 水中に気泡を吹き込む方法 (バブリング法)、(4) 砕いた氷と気体を接触させる方法、あるいはこれらの組み合わせなどが挙げられる。いずれの方法においても、冷却された大型の高圧容器が必要であり、工業利用に向けた連続運転および大規模化に適した生成方法とは言いにくい。

ここで、気液接触によるガスハイドレートの生成を考える場合、固有の反応速度以外の律速因子は、水中へのガス拡散と生成熱除去である。これらを改善して生成効率を上げるために、市販のスタティックミキサー (静止型混合器) を使用して従来のバブリング法よりも格段に微細な気泡を水中にほぼ均一に分散させ、冷却された管路中を流してガ

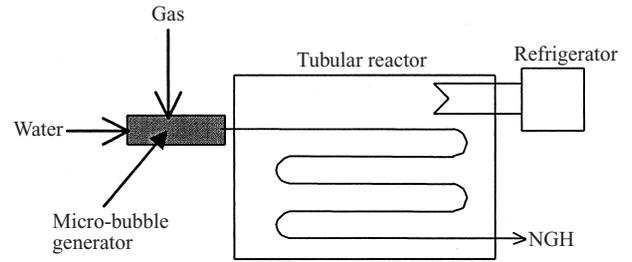


Fig. 2 Hydrate formation using micro-bubbles in a tubular reactor

スハイドレートを生成する方法 (以下、微細気泡流法) を考案した。この微細気泡流によるハイドレート生成の概念図を Fig. 2 に示す。微細気泡流法によるハイドレート生成方法の特徴は、次のとおりである。

- (1) 管内を流れる水中に天然ガスの微細気泡を分散させることによって気液接触面積を大きくし、天然ガスと水との接触を飛躍的に促進する。
- (2) 天然ガスが分散した水を通常の管式熱交換器と同様な冷却器で効率良く生成熱を除去する。

本方法による NGH の製造速度を評価するため、プロパンによるハイドレート基礎生成試験、メタンによるベンチスケール試験を実施した。得られた結果を次章以降に示す。

## 3. プロパンによるハイドレート基礎生成試験

従来のハイドレート製造方法である攪拌法、水噴霧法と今回開発した微細気泡流法でのハイドレート生成特性を比較するため、Fig. 3 に示す実験装置を用いてガスハイドレート生成試験を行った。ここで、いずれの生成方法においても、反応部容積 (攪拌法では水容積、水噴霧法では気相容積、微細気泡流法では反応管路容積) は同一の 3.5 l とした。ハイドレートの生成速度は、反応容器の圧力を一定とするために反応容器に注入する試験ガスの流量から算出した。

試験ガスには、メタンよりも低圧でハイドレートを生成

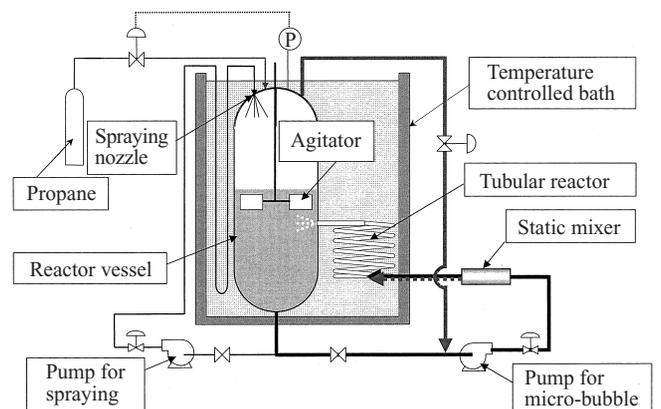


Fig. 3 Process flow diagram of the basic experimental facility

Table 3 Properties of propane and methane<sup>3)</sup>

		Propane	Methane
Density of hydrate	(g/cm <sup>3</sup> )	0.87	0.90
Solubility at 10°C	(m <sup>3</sup> (normal)/m <sup>3</sup> )	0.056	0.042

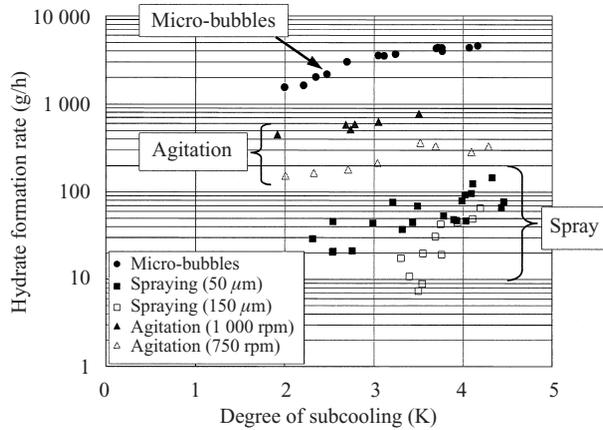


Fig. 4 Comparison of hydrate formation rate for various methods

可能なプロパンを用いた。プロパンおよびメタンの物性値の比較を **Table 3** に示す。プロパンのハイドレート密度、ガスの溶解度はメタンとほぼ同様であり、実験の簡便性を考慮した低圧での模擬実験に適したガスと考えられる。

3種の異なる製造方法でのハイドレート生成速度の比較を **Fig. 4** に示す。水噴霧法については噴霧ノズルを2種類使用し、噴霧水滴径を50および150 μmで実験を行い、攪拌法では気液界面および底部に装着した羽根の回転数をそれぞれ750および1,000 rpmとして実験を行った。微細気泡流法におけるガス吹込み量は、その場圧力における体積で水流量の8%とした。この図の横軸に示した過冷却度とは、ハイドレートが生成可能な相平衡温度と実験時の温度の差である。一般に、ハイドレートの生成では、この過冷却度が大きいほど、ハイドレート生成速度は大きくなる。

**Fig. 4** に示したように微細気泡流法での生成速度は、同等の過冷却度に対し、攪拌法に比べて約5倍、水噴霧法に比べて約60倍と非常に高速であり、高効率なハイドレート生成方法であることが確認された。

**Fig. 5** に過冷却度とハイドレートへの転換率の関係を示す。ここでの転換率は理論的ハイドレート生成量に対する実際の生成量として定義した。微細気泡流法の場合はガス吹込み量、水噴霧法の場合は水噴霧量をそれぞれ基準として算出した。微細気泡流法の場合、過冷却度約4 Kで転換率100%となり、吹き込まれたガス全量がハイドレートに転換していることが分かる。転換率100%は、多成分系ガスをハイドレート化する場合、原料ガス組成と生成されたハイドレートのガス組成を常時一致させることが可能となり、未反応ガスを再循環させる必要がないことを意味しており、格段に効率的なハイドレート生成が期待される。

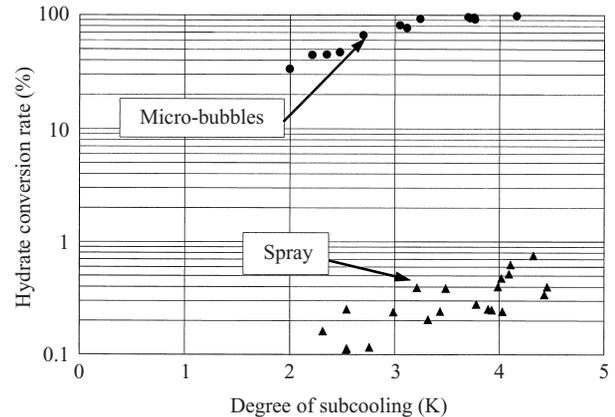


Fig. 5 Comparison of hydrate conversion rate between micro-bubbles and spray methods

## 4. メタンによるベンチスケール試験

### 4.1 ハイドレート生成試験

天然ガスの主成分であるメタンを用いて、微細気泡流法によるハイドレート生成特性の試験を行った。実際の NGH 製造装置で想定される圧力、温度範囲を考慮し、実験装置の圧力は反応管出口に設置する分離器において最高8 MPa、温度は1～10°Cとした。

本方式の特徴である微細気泡の生成には、プロパンによる実験と同様の市販のスタティックミキサーを用いた。本ミキサーの寸法仕様に合わせ、実験装置の定格水流量は0.014 m<sup>3</sup>/minとした。一方、最大ガス流量を1.12 m<sup>3</sup>(normal)/minとし、定格水流量に対する分離器の最高圧力におけるガスの実流量の割合(ガス流量比)を最大100%(理想気体として計算)とした。実験装置の基本仕様を **Table 4** に、プロセスのフロー図を **Fig. 6** に示す。

ガスは15 MPaのメタンカールドルから、また、水は分離器内の水をポンプで昇圧し、それぞれ微細気泡発生器に供給している。実験設備の特性上、分離器が必要となるため、圧力容器にその機能を分担させているが、実機の場合は、この分離器は不要であり、反応管路の出口に脱水、ペレット化のための処理設備を設置した構成となる。

**Photo 1** に反応管路の写真を示す。ここでは、二重管式の熱交換器を採用し、呼び径15Aの内管を水、メタンガス、ハイドレートの3相が流れ、呼び径50Aの外管を冷却材が流れる構造である。1系列の長さを50 mとし、5系列を直列に接続することにより、最長250 mでの実験が可能である。実機の場合には、このように単純に長い反応管路は必要なく、多管式熱交換器に代替可能である。

本実験で得られたハイドレート生成速度を **Fig. 7** に正規化して示す。ここで示した正規化生成速度とは、異なる製造方法を比較する手段の一つとして、Mori<sup>4)</sup> が提唱した指標であり、ハイドレート生成に消費されるガス流量を装置容積で除した値である。微細気泡流法で得られ

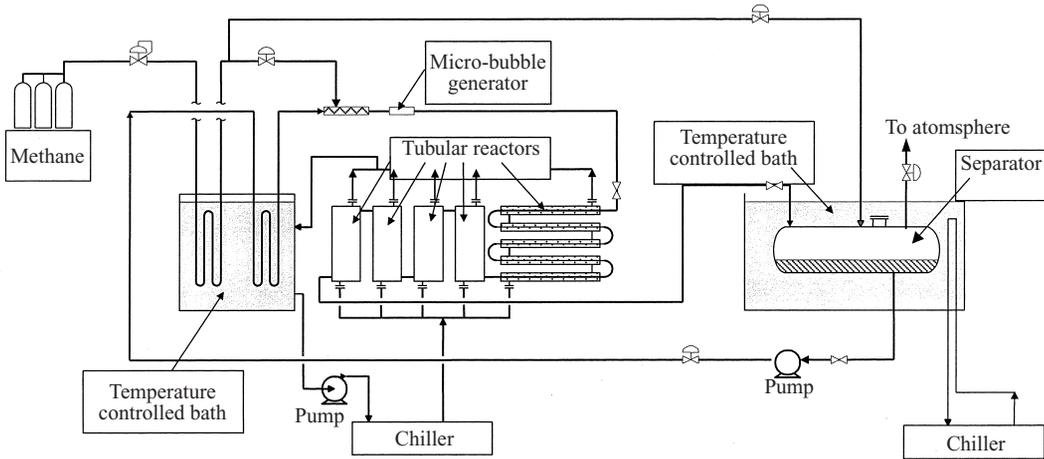


Fig. 6 Process flow diagram of the bench-scale experimental facility

Table 4 Basic parameters of bench-scale experimental facilities

Tubular reactor inner diameter	16.1 mm
Reactor length	50 m/unit × 5 units (Maximum)
Reactor volume	0.01 m <sup>3</sup> /unit × 5 units (Maximum)
Chiller	51 kW × 2
Separator	0.55 m <sup>3</sup>

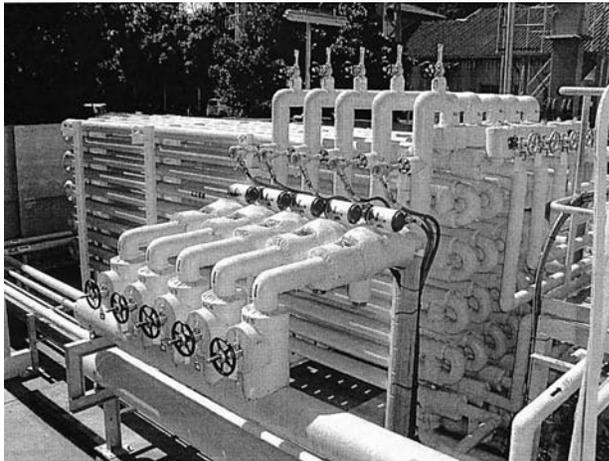


Photo 1 Tubular reactor

た正規化生成速度の最大値は、圧力 5 MPa において 21.6  $l(\text{normal})/(\text{min} \cdot l)$  であった。Fig. 7 で特に説明のないデータは、これまでに公表された微細気泡流法以外の攪拌法、水噴霧法などでの製造による正規化生成速度である。これら従来の製造法に比べて、微細気泡流法の正規化生成速度が格段に高いことが分かる。

#### 4.2 生成状況の解析

微細気泡流方式によるハイドレート製造装置の設計では、生成反応速度を考慮して生成熱発生分布を予測し、その予測値に基づいて生成熱を除去する必要がある。この場合、生成熱の発生と除去は独立な事象ではなく、相互に影響を及ぼすため、両者を連成させて解を求めねばならず、何ら

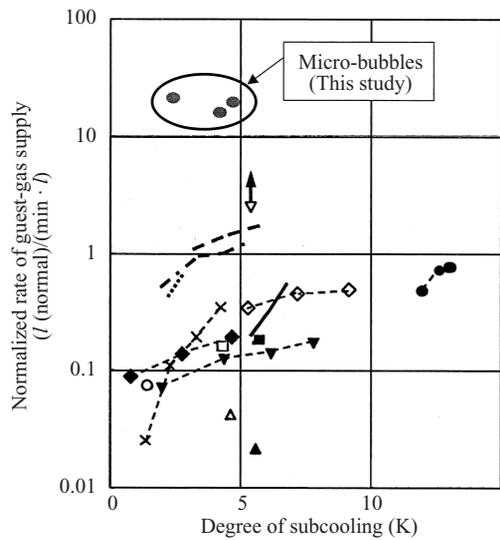


Fig. 7 Comparison of normalized guest-gas fixing rate provided by hydrate-forming reactor for different types (Data of this study has been added to the original figure by Mori<sup>4)</sup>)

かの解析的手法が必要となる。そこで、本研究では反応管内のハイドレート生成状況、具体的には反応管長さ方向のハイドレート生成量の分布、温度分布などの解析手法を導き出した。

本研究では反応管内の保存則から導かれる基礎式を用いて、生成状況を解析することとした。反応速度については、海老沼らが定義したハイドレート生成速度係数<sup>5)</sup>を使用した。その手法は水中へのガス拡散と反応熱除去が律速とならない場合について生成速度係数  $a$  の実験式を導いたものである。 $\Delta\theta$  を過冷却度 ( $^{\circ}\text{C}$ )、 $P$  を圧力 (MPa) として、その実験式を式(1)に示す。

$$a = a (\Delta\theta - b) P \dots\dots\dots (1)$$

$$a = 2.15 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1} \text{ MPa}^{-1}, b = 1.2^{\circ}\text{C}$$

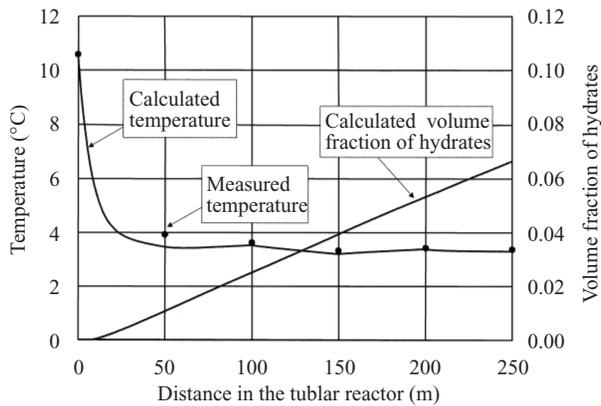


Fig. 8 Comparison between calculated and measured temperature (Right vertical axis represents calculated volume fraction of hydrates)

本研究では、(a)反応管内の3相（水、ガスおよびハイドレート）の速度は等しく、流れは均質流、(b)微細気泡中のガスの水への溶解速度は十分に速く、水中には常に飽和濃度のガスが溶存、(c)3相は熱的平衡状態と仮定して定常状態の解析を実施した。

温度、圧力、流速、および反応管内における3相それぞれの体積分率を未知数とし、3相のそれぞれに関する質量保存式、3相混合物の運動量とエネルギーの保存式、および構成式（3相の体積分率の和が1）を連立させて解を求めた。

この解析手法の妥当性を検証するために、質量保存式および3相混合物のエネルギーの保存式を用い、圧力分布を入力データとして与えてメタンのベンチスケール実験結果に基づく解析を行った。解析結果と実験結果との比較をFig. 8に示す。図中、実線は解析で得られた温度およびハイドレートの体積比であり、黒丸で示した値は計測された温度である。境界条件として与えた入口温度に対し、解析は50 mごとの反応管路内温度分布を非常に良く再現している。また、反応管路中を流れるにともない、ハイドレートが生成され、その体積比が増加している様子も分かる。その他の実験結果に対する解析についてもFig. 8に示した例と同様に、計測された温度に対して解析値は非常に良く一致した。

これらの結果から、本解析手法を用いることにより、反応管路内でのハイドレート生成状況を精度よく推定できることが明らかとなった。本解析手法は、今後の微細気泡流方式実用機の基本検討、設計計算において極めて有力なツールになると期待される。

## 5. おわりに

プロパンおよびメタンを用いた実験から、開発した微細気泡流法によるハイドレート製造が非常に高速であることを確認した。開発した方式では、管路内でハイドレートが生成可能となることから、圧力容器が不要となる。このことは、工業規模へのスケールアップに対して、反応管路の容量と本数の選択により生成規模に応じた設計が可能になるなど、他方式に比較して飛躍的に設計の自由度が増えることを意味している。

冒頭に紹介したように、東南アジア、オセアニア地域に多い未開発中小規模ガス田を経済的に開発する技術を確認することは、我が国エネルギー供給の安全保障、未利用天然ガスの有効利用、当該地域の経済発展への寄与など、非常に有意義である。今後も、天然ガス輸送技術としてのNGHシステムの実現に向けて、研究開発を継続、推進していく。

なお、本研究のうち、メタンによるベンチスケール試験は石油公団（現（独）石油天然ガス・金属鉱物資源機構）の委託研究として実施したものである。

### 参考文献

- 1) Gudmundsson, J. S. et al. Proc. 2nd Int. Conf. Natural Gas Hydrate. Toulouse, 1996-06. p. 415-422.
- 2) Ershov, E. D.; Yakushev, V. S. Experimental research on gas hydrate decomposition in frozen rocks. Cold Regions Sci. Technol. vol. 20, p. 147.
- 3) Handbook of Gas Hydrate Properties and Occurrence. DOE/MC/19239-1546. 1983, p. 64.
- 4) Mori, Y. H. Recent advances in hydrate-based technologies for natural gas storage—A review. J. Chem. Ind. Eng. China, 2003-12, vol. 54 Suppl., p. 1-17.
- 5) 海老沼孝郎他. ガスハイドレート資源化技術先導研究開発フォーラム講演要旨集. 2000-03. p. 103-106.



井田 博之



幸田 和郎